



(11) **EP 2 456 903 B9**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN CORRIGE**

(15) Information de correction:

Version corrigée no 1 (W1 B1)

Corrections, voir

Revendications DE

Revendications EN

(51) Int Cl.:

C23C 2/02 ^(2006.01) **C23C 2/06** ^(2006.01)

C23C 2/26 ^(2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/FR2009/000892

(48) Corrigendum publié le:

20.08.2014 Bulletin 2014/34

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2011/009999 (27.01.2011 Gazette 2011/04)

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

07.05.2014 Bulletin 2014/19

(21) Numéro de dépôt: **09784279.3**

(22) Date de dépôt: **20.07.2009**

(54) **PROCEDE DE REVETEMENT METALLIQUE "AU TREMPE" D'UN PRODUIT LONG EN ACIER, ET PRODUIT LONG REVETU AINSI OBTENU**

VERFAHREN ZUM SCHMELZTAUCHBESCHICHTEN EINES STAHL-LANGPRODUKTS UND BESCHICHTETES STAHL-LANGPRODUKT

METHOD OF METALLIC HOT DIP COATING OF A LONG STEEL PRODUCT, AND COATED LONG PRODUCT

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

(43) Date de publication de la demande:

30.05.2012 Bulletin 2012/22

(73) Titulaire: **Arcelormittal Bissen & Bettembourg
7769 Bissen (LU)**

(72) Inventeurs:

- **RESIAK, Bernard
F-57140 Saulny (FR)**

• **HERMAN, Philippe
L-7767 Bissen (LU)**

• **DAVID, Patrick
L-4330 Esch sur Alzette (LU)**

• **DAUTECOURT, Thierry
F-54200 Bruley (FR)**

(74) Mandataire: **Office Freylinger**

**P.O. Box 48
8001 Strassen (LU)**

(56) Documents cités:

**EP-A1- 1 158 069 WO-A1-84/00039
US-A- 4 812 371**

EP 2 456 903 B9

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne le revêtement de protection contre la corrosion de produits longs en acier, plus particulièrement ceux en cours de défilement, notamment des fils laminés, par immersion dans un bain de zinc fondu.

[0002] On rappelle que l'opération de revêtement "à chaud", dite "au trempé", dans un bain de zinc fondu (classiquement un alliage de zinc et d'aluminium à 95% de Zn environ en poids), de produits sidérurgiques longs laminés défilant, laquelle est considérée ici à titre principal, permet d'abord d'améliorer la résistance à la corrosion des produits ainsi revêtus.

[0003] Le cas de fils d'acier laminés devra être considéré comme l'application préférée de l'invention, mais sans exclusive pour autant. Celle-ci pourra de la même façon en effet être mise en oeuvre pour le revêtement de tout produit sidérurgique long, comme les barres, rondes ou quadrangulaires, ainsi que les pièces finales issues de tels produits, comme les profilés, boulons, vis, etc.... dans la mesure où le produit en acier à revêtir, en défilement ou non, peut être immergé dans un bain de zinc fondu contenu dans un bac chauffant. Toutefois, pour la clarté de l'exposé, on considérera dans la suite que le produit défilant à revêtir est un fil d'acier.

[0004] On rappelle aussi que le procédé de revêtement "au trempé" impose une préparation de la surface du fil, qui implique habituellement trois opérations successives: dégraissage, décapage et fluxage. A terme de cette préparation, le fil est guidé à travers le bain de zinc fondu, dans lequel le flux de revêtement se dépose, permettant d'initier à la surface du fil la réaction fer-zinc garante de la qualité du dépôt. En sortie de bain, l'épaisseur du revêtement métallique est régulée, entre autres, par soufflage d'azote ou par essuyage mécanique. Puis, pour donner au revêtement métallique une microstructure désirée, le fil subit un refroidissement en passant à travers des jets d'eau ou de brouillard d'eau (mélange air-eau). A ce stade, le fil revêtu peut être bobiné en couronnes pour son expédition à la clientèle, ou encore soumis à des traitements tels que tréfilage, mise en forme à froid, et éventuellement laquage ou mise en peinture.

[0005] Il est connu d'ajouter des éléments d'alliages au bain de zinc conventionnel pour améliorer la tenue à la corrosion du produit fini.

[0006] En premier lieu, il faut bien entendu citer l'aluminium. L'aluminium est classiquement ajouté à hauteur de 5% environ, mais aussi parfois à plus de 50 % en poids. Un alliage de zinc à 5 % d'Al bien connu et largement utilisé est par exemple commercialisé sous le nom de Galfan®. On rappelle que le procédé dit de "Galfanisation" s'effectue selon un double trempé ("double dip"): une première immersion du fil d'acier est réalisée dans un bain de zinc pur (i.e. techniquement pur, à 99% de Zn et plus), dans lequel peuvent toutefois être rajoutés des éléments permettant d'obtenir plus aisément les caractéristiques du revêtement désiré (diminution de

l'épaisseur de la couche d'intermétalliques formée au contact fer-zinc, etc...). Puis, on effectue une seconde immersion du fil, dans le bain de Galfan® proprement dit cette fois, c'est-à-dire contenant les concentrations en zinc et aluminium voulues. A noter cependant que si l'on pouvait disposer de moyens spécialement perfectionnés de nettoyage préalable de la surface du fil, celui-ci pourrait être revêtu en une seule étape ("single dip") directement par immersion dans un bain de Galfan.

[0007] On rappelle également que pour améliorer davantage la résistance à la corrosion du revêtement Zn-Al, il a déjà été proposé d'ajouter du magnésium au bain de zinc. Un alliage Zn-Al-Mg est présenté par exemple dans une étude intitulée « Zinc alloy Coated Steel Wire with High Corrosion Resistance » par Sugimaru et al., publiée dans "Nippon Steel Technical Report No.96 July 2007". Trois compositions d'alliage y sont mentionnées à teneur en Mg croissante: à une base Zn-11% Al, on a ajouté respectivement 1, 2 et 3 % de Mg. La mise en oeuvre se fait par double trempé, avec un premier passage dans un bain de Zn pur, suivi d'un trempé dans le bain d'alliage de Zn à 11% Al et 1 à 3 % Mg. Une meilleure résistance à la corrosion, notamment en milieu salin, serait constatée sur l'ensemble de la gamme, comparativement à un alliage Zn à 10% Al, donc sans Mg.

[0008] L'étude prémentionnée est un document parmi d'autres illustrant l'effet bénéfique obtenu par une addition de Mg dans le bain de zinc, et, selon une connaissance unanimement admise aujourd'hui, plus l'addition de Mg dans le bain est élevée, plus la tenue à la corrosion du revêtement formé augmente. Cependant, il est également connu qu'un inconvénient majeur de l'addition de Mg dans le bain d'alliage de zinc est qu'elle peut conduire à dégrader la résistance à la fissuration du revêtement formé. Un tel phénomène est certainement dû à plusieurs facteurs, mais dont le principal semble être la formation d'un composé intermétallique de type $MgZn_2$ dont la résistance à la fissuration est faible sous l'action d'une sollicitation mécanique.

[0009] Par ailleurs, l'addition de Mg dans le bain de zinc conduit généralement à la formation d'une microstructure plus grossière du revêtement. La répartition des contraintes au sein de la couche de revêtement formée est alors moins homogène et des contraintes plus importantes à l'interface de différentes phases constituant le revêtement peuvent apparaître. Ainsi, il se trouve que l'ajout de Mg pour améliorer la résistance à la corrosion peut, à l'opposé, entraîner des problèmes de fabrication et de qualité d'usage du produit revêtu. En outre, l'augmentation de la teneur en Mg tend à accroître la formation de crasses, ou "mattes" (en anglais: dross) qui décantent et flottent à la surface du bain de zinc. Autres documents qui présentent des alliages Zn-Al-Mg sont US 4,812,371, WO84/000 39 et EP1158069.

[0010] Le but de la présente invention est de proposer un procédé de revêtement métallique de surface applicable aux produits sidérurgiques longs, notamment aux fils d'acier en défilement, permettant la réalisation d'un

revêtement résistant mieux à la corrosion qu'un alliage Galfan® classique, sans pour autant supporter les inconvénients connus dus à la présence de magnésium.

[0011] Avec cet objectif en vue, la présente invention a pour objet un procédé de revêtement métallique d'un produit long en acier dans lequel on trempe ledit produit dans un bain de zinc et on refroidit le produit revêtu à sa sortie du bain, procédé caractérisé en ce que ledit bain de zinc comprend, en poids, outre le zinc, de 4 à 8 % d'aluminium et de 0,2 à 0,7 % de magnésium, et en ce que l'on effectue sur ledit produit revêtu, à sa sortie du bain, un refroidissement contrôlé pour donner audit revêtement métallique une microstructure homogène dotée d'une portion de phase β supérieure à 25% environ en volume.

[0012] Comme l'alliage de zinc utilisé comprend de l'aluminium et du magnésium dans une composition proche de l'eutectique, il se forme au sein de cette couche de revêtement une microstructure à grains fins comprenant typiquement une phase β de Zn, une phase eutectique ternaire Zn/Al/MgZn₂, de fins cristaux de MgZn₂, ainsi que, admise mais non recherchée, une phase α pro-eutectique très riche en Al (peu de Zn).

[0013] Selon les premiers résultats obtenus, comparativement à un alliage Galfan® classique sans Mg, le revêtement métallique obtenu selon la présente invention présente une résistance à la corrosion en milieu salin deux à trois fois et plus supérieure, pour une même épaisseur de revêtement.

[0014] Un tel procédé s'avère particulièrement bien adapté au revêtement de fils d'acier, mais peut être également appliqué à d'autres produits sidérurgiques longs, tels que barres et profilés divers ainsi qu'à des pièces finies, dans la mesure où l'opération de revêtement peut se faire "au trempé".

[0015] On notera que le procédé selon l'invention se distingue des procédés de revêtement au trempé connus, tels que ceux de l'étude japonaise évoquée au début qui met en oeuvre un bain Zn-Al-Mg avec une concentration très élevée de Mg (de 1 à 3% en poids).

[0016] Une autre différence importante avec les alliages de Zn - Al - Mg connus est la microstructure du revêtement métallique formé, laquelle est homogène (et préférentiellement fine) dans l'essentiel du volume, avec une part plus importante de phase β , pouvant même dépasser les 30%. La part plus importante de phase β , conjuguée à la finesse de sa distribution dans la masse, est garante d'une bonne ductilité de la couche de revêtement.

[0017] Une telle microstructure est obtenue grâce à la composition chimique choisie pour le bain de zinc, qui est proche de celle de l'eutectique Al-Zn et comprend une faible teneur en Mg, ce qui procure, à l'aide d'un refroidissement approprié, un ensemble fin et homogène des différentes phases en présence. En cela, le revêtement obtenu avec le présent procédé se distingue des revêtements connus qui présentent typiquement une microstructure grossière comprenant de gros îlots (grains)

de phase β et α , et une concentration volumique en phase β inférieure à 20 % (laquelle est même souhaitée inférieure).

[0018] De préférence, dans le revêtement métallique selon l'invention, la phase β se présente sous la forme de grains fins de Zn, dont la taille individuelle moyenne, prise par exemple en coupe travers selon l'épaisseur de la couche de revêtement, se situe autour de 1 μm^2 . Une microstructure fine désirée sera toutefois considérée obtenue lorsque la dimension maximale des grains du revêtement n'excède pas environ 10 μm , étant précisé une préférence pour moins de 5 μm et même pour moins de 3 μm .

[0019] Ces grains de phase β sont distribués dans la couche de revêtement de manière homogène. Il en va de même pour la distribution et la taille des grains de phase α pro-eutectique.

[0020] Pour l'homme du métier, le zinc, et donc la phase β , sont connus comme présentant une résistance à la corrosion moindre que les autres phases en présence. C'est la raison pour laquelle on a tenté de limiter sa formation dans les procédés connus. Toutefois, la demanderesse a observé qu'avec un revêtement présentant une microstructure homogène et de granulométrie fine, il est possible d'atteindre une résistance à la corrosion élevée même lorsque la proportion volumique de phase β excède 25% ou 30%. Ainsi, même lorsque la phase β est plus abondante que dans les revêtements connus, celle-ci est ici finement mêlée avec des grains fins (ou nodules ou lamelles) des autres phases, ce qui conduit à sa protection accrue contre la corrosion, probablement par un effet de synergie avec les autres phases en présence. Vraisemblablement, la corrosion qui progresse aux joints de grains et/ou dans les phases eutectiques va former des produits de corrosion stables et protecteurs dans les zones riches en Al et Mg finement répartis.

[0021] L'homogénéité de la microstructure et sa finesse permettent également une progression plus uniforme de la corrosion selon l'épaisseur de la couche de revêtement, donc plus lente, ainsi que la formation de produits de corrosion stables répartis uniformément dans le revêtement, qui eux aussi contribuent à ralentir la progression de la corrosion. Ce type de protection ne peut être obtenu lorsque la structure est inhomogène et notamment constituée par de gros grains, ou îlots, pouvant traverser la quasi-totalité du revêtement en formant entre eux des voies de corrosion préférentielles.

[0022] Outre une résistance à la corrosion accrue, le revêtement obtenu avec sa microstructure fine et homogène est moins sensible aux problèmes de fissuration et présente un meilleur comportement mécanique. Une ductilité équivalente à celle d'un revêtement du type Galfan® classique est obtenue.

[0023] Dans l'ensemble, le produit revêtu se révèle plus performant sur les plans mécanique et corrosion, procurant ainsi une meilleure qualité d'usage.

[0024] On appréciera encore que le bain d'alliage de

zinc fondu utilisé dans le présent procédé comprend une quantité de Mg sensiblement inférieure à celle contenue dans les bains Zn-Al-Mg connus, minimisant ainsi les problèmes de craquelures dans le revêtement ainsi que la génération de mattes à la surface du bain de zinc.

[0025] De préférence, le bain de zinc utilisé comprend de l'Al et du Mg dans les quantités préconisées, le reste étant le Zn et les impuretés résiduelles et/ou inévitables. On pourra toutefois ajouter d'autres éléments d'alliage sans sortir de l'invention en conférant au bain des propriétés physico-chimiques encore plus avantageuses, sans affecter la tenue à la corrosion du revêtement et sa ductilité.

[0026] L'aluminium permet, comme on le sait, d'améliorer la résistance à la corrosion des revêtements à base de zinc. Une teneur de 4 à 8 % est considérée comme particulièrement efficace, car proche de l'eutectique Zn-Al, ce qui est donc avantageux du point de vue de la croissance cristalline désirée, mais également du point de vue de la mise en oeuvre du procédé (bas point de fusion). De préférence, la teneur en Al est comprise entre 4,5 et 6,5%, et de manière plus avantageuse entre 4,5 et 5,5%, voire une teneur optimale autour de 5%.

[0027] Le magnésium est connu pour améliorer la résistance à la corrosion du revêtement obtenu. Le Mg stabilise en effet les produits de corrosion du zinc. Dans le présent procédé sa répartition fine et uniforme dans le revêtement a pour effet de ralentir la corrosion du zinc et donc de limiter remarquablement la vitesse de progression du front de la corrosion au sein du revêtement. Au-delà de 0,7% de Mg en poids, le risque d'apparition de fissures dans le revêtement sollicité mécaniquement augmente en raison de la formation de cristaux $MgZn_2$ plus importante, sans pour autant apporter une amélioration significative de la tenue à la corrosion. La gamme de concentrations pondérales en Mg choisie pour le bain, à savoir de 0,2 à 0,7 %, de préférence de 0,3 à 0,6 %, et de manière plus préférée 0,35 %, donne de bons résultats tout en minimisant les problèmes que peut engendrer l'ajout de Mg.

[0028] Du point de vue de sa mise en oeuvre, le procédé selon l'invention comprendra les étapes habituelles de préparation de surface du produit long à revêtir, telles que de préférence celles employées dans le cadre de la "Galfanisation". Dans le cas des fils d'acier, ceux-ci subissent typiquement, avant trempage dans le bain d'alliage de zinc, les traitements de nettoyage lavage et/ou dégraissage et/ou décapage, et de fluxage (qui évite la réoxydation du fil nettoyé et favorise la réaction métallurgique fer-zinc).

[0029] Le produit à revêtir selon le présent procédé, notamment dans le cas du fil, pourra donc être soumis à ce traitement ou à tout traitement approprié, par exemple électrofluxage ou passage en four de réduction.

[0030] A la sortie du bain d'alliage de zinc, le fil subit un refroidissement forcé, par arrosage d'eau de préférence (par ex. sous forme de jets ou de brouillard) ou par tout autre moyen équivalent).

[0031] En outre, si le présent procédé peut être réalisé par un seul "trempé" (le produit à revêtir est immergé directement dans le bain d'alliage de Zn-Al-Mg après un traitement de préparation de surface destiné à lui conférer la propreté de surface nécessaire à ce type de procédé), une double immersion, dite "double dip", peut également être réalisée, en particulier pour le revêtement de fils en acier. Dans ce dernier cas, le fil préparé est d'abord trempé dans un bain de Zn techniquement pur (qui peut contenir de faibles additions d'éléments connus pour optimiser les caractéristiques de la couche de revêtement formée et notamment pour limiter la croissances de composés intermétalliques), puis dans le bain d'alliage de Zn-Al-Mg selon l'invention. Ce premier bain de zinc peut avoir une composition chimique conventionnelle, ce qui permet d'utiliser également les bains de fluxages traditionnels. A la sortie de ce premier bain de zinc, il se forme à la surface du produit une couche d'intermétalliques Fe-Zn. Afin de minimiser les risques de craquelures/fissures du revêtement final, on forme de préférence une telle couche d'intermétalliques en sortie du premier bain qui soit de faible épaisseur, en l'occurrence de moins de 15 μm de préférence, et de préférence encore de moins de 10 μm , voire de l'ordre de 5 μm , ou même qui soit invisible par microscopie optique.

[0032] L'épaisseur totale du revêtement métallique final sera ajustée en fonction de l'usage du produit revêtu, en tenant donc compte de la résistance à la corrosion ainsi que des propriétés d'usage désirées. On appréciera que la tenue à la corrosion apportée par le revêtement métallique réalisé selon invention permettra donc, pour une résistance à la corrosion donnée, de réduire l'épaisseur de revêtement comparativement au Galfan® classique, étant entendu que celle-ci est actuellement définie par la norme européenne 10244-part 2.

[0033] Le procédé selon l'invention permet la fabrication de fils revêtus présentant une résistance améliorée à la corrosion et des propriétés d'usage ou de mise en oeuvre, comme la ductilité, requises pour les applications traditionnelles : filets, grillages, treillis, structures de gabions, fils de forme, fils pour vignes, etc.

[0034] L'invention sera bien comprise et d'autres particularités et caractéristiques ressortiront plus clairement au vu de la description détaillée d'un mode de réalisation avantageux présenté ci-après, à titre d'illustration, avec référence aux planches de dessins annexées, sur lesquelles on montre :

- Fig. 1 et 2: des images au microscope électronique à balayage (MEB) montrant la section transversale d'un fil d'acier revêtu, avec deux vitesses de refroidissement en sortie du bain Zn-Al-Mg; et/ou en sortie du premier bain de Zn pur;
- Fig. 3: une image au MEB d'une coupe à travers d'un fil revêtu obtenu selon le présent procédé montrant dans le détail des joints de grain;

- Fig. 4: une image au MEB d'une coupe à travers un fil revêtu selon le présent procédé et plié, côté extérieur du coude, ayant travaillé en extension;
- Fig. 5: une image au MEB du fil plié présenté à la Fig. 4, côté compression du coude;
- Fig. 6: une image au MEB illustrant la progression de la corrosion dans le revêtement lors d'un test en brouillard salin;
- Fig. 7, 8 et 9: successivement et dans cet ordre, une image au MEB (fig.7) d'une coupe longitudinale "travers" de la couche de revêtement d'un fil d'acier, suivie par sa transformée par traitement d'images (fig.8) montrant les grains par contraste avec les joints de grains, elle même suivie par sa transformée (fig.9) par traitement de contours montrant une image à grains uniquement entiers pour le calcul de la taille moyenne des grains.

[0035] Comme évoqué plus haut, l'addition de magnésium dans un bain de zinc type Galfan® ou avec 10 à 11 % et plus d'aluminium améliore la résistance à la corrosion du revêtement formé. En outre, la littérature évoque que la tenue à la corrosion du revêtement augmente avec la teneur en Mg dans le bain. Mais, il est également connu et reconnu que l'addition de Mg dans le bain a pour inconvénient de dégrader fortement la résistance à la fissuration du revêtement formé. Comme déjà souligné, la cause principale est probablement la formation d'un composé de type $MgZn_2$ dont la résistance à la fissuration sous l'action d'une sollicitation mécanique est plutôt faible. L'addition de magnésium dans le bain conduit également à la formation d'une microstructure plus grossière, en terme de taille de grains, entraînant des accumulations de contraintes plus importantes à l'interface de différentes phases constitutives de la couche de revêtement. La résistance à la corrosion exceptionnelle des revêtements Zn -Al -Mg explique que de nombreuses études ont été consacrées à ce type de revêtement. Au vu de l'état de la technique, notamment illustré par le Nippon Steel Technical Report N°96 cité au début du mémoire, il apparaît que la voie choisie a été de privilégier une composition de bain ayant une teneur en Al et Mg élevées.

[0036] Précisément, dans ce rapport, des teneurs pondérales en Al de l'ordre de 11 % et des teneurs en Mg de l'ordre de 1% à 3% sont indiquées. Si les résultats rapportés sont considérés satisfaisants sur le plan de la résistance à la corrosion, il s'avère cependant, tel que l'a observé la demanderesse en tous cas, que l'utilisation d'une teneur en Al trop élevée par rapport à l'eutectique avec le Zn n'est en fait pas souhaitable pour d'autres raisons. En effet, cela peut conduire à la formation d'un revêtement ayant une structure grossière et inhomogène tant du point structurel (le réseau cristallin) que chimique. Ainsi, au-dessus de la couche d'intermétalliques formée

à la surface de l'acier dans les essais Nippon Steel précitées, on trouve en quantité importante dans le revêtement une phase dite α (ou primary crystal Al phase). Cette phase se présente sous forme granulaire. La taille et le nombre de ces grains dépendent bien sûr de la teneur en Al mais également en Mg dans le bain. Dans la gamme de compositions évoquée, ces grains sont de dimensions à la fois très importantes et très hétérogènes. Ils peuvent ainsi, dans certains cas, occuper la presque totalité de l'épaisseur du revêtement métallique formé (hors couche intermétallique), des tailles de grains supérieures à 10 μm voire de l'ordre de 20 μm étant observés. Pour les concentrations en Mg évoquées (1 à 3 %), le revêtement comprend également une phase $MgZn_2$ que l'on retrouve aussi sous forme granulaire. Pour des teneurs en Mg dans le bain supérieures à 1%, cette phase $MgZn_2$, dont la dureté et donc la fragilité sont connues, va jusqu'à englober les grains de phase α constituée d'aluminium primaire. Le reste de la microstructure du revêtement est constitué de l'eutectique Zn/Al/ $MgZn_2$. Une faible quantité de phase dite β constituée en grande majorité de Zn peut cependant également être présente.

[0037] Il apparaît également que pour la gamme de compositions évoquée et notamment les teneurs en Mg employées dans l'article de Nippon Steel, quelque soit la vitesse de refroidissement du fil revêtu en sortie de bain (dans la gamme de vitesses bien entendu permise par les techniques en usage), les caractéristiques structurales du revêtement restent globalement similaires. La structure s'affine légèrement avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement mais, même avec celle atteinte en utilisant l'eau comme fluide de refroidissement, il ne peut être obtenu de microstructures fines comparables à celles de la présente invention. Les phases $MgZn_2$ et α formées restent toujours de morphologie granulaire aux tailles importantes. La microstructure du revêtement est donc toujours grossière et hétérogène.

[0038] Un mérite des concepteurs du présent procédé consiste donc dans le fait d'avoir identifié les lacunes des revêtements existants à base de Zn-Al-Mg qui révèlent leurs limites en termes d'adhérence et de résistance à la fissuration induite par la présence de la phase $MgZn_2$. Malgré une tenue à la corrosion supérieure à un revêtement de type Galfan®, l'hétérogénéité de la structure ne permet à ce type de revêtement de pouvoir offrir une protection totalement équivalente en tout point de la pièce à protéger. Des chemins de corrosion préférentiels peuvent ainsi exister conduisant ainsi prématurément à l'apparition de rouille rouge dans certaines zones.

[0039] En revanche, le présent procédé permet la réalisation d'un revêtement métallique ayant une bonne tenue à la corrosion, mais également une excellente ductilité qui lui permet de s'accommoder des sollicitations habituelles auxquelles est soumis le produit long revêtu, en particulier s'il s'agit d'un fil d'acier. A cet effet, selon le présent procédé, on utilise un bain de zinc (plus exactement d'alliage de zinc) comprenant, en pourcentages pondéraux, de 4 à 8 % d'aluminium et de 0,2 à 0,7 % de

magnésium. Après sa trempe dans ce bain, le fil (on supposera qu'il s'agit d'un fil d'acier) revêtu est soumis à un refroidissement contrôlé, sous jets d'eau ou brouillard d'eau projeté par exemple, de sorte à former dans le revêtement une fois solidifié une microstructure homogène et fine avec une phase β pouvant atteindre 30 % en volume.

[0040] Les figures 1 à 2 montrent des images au MEB de la section de fils d'acier revêtus selon le présent procédé, mais dans sa variante de réalisation en "double dip" (une première trempe dans un bain de zinc pur puis refroidissement) chacune des images correspondant à un refroidissement différent du fil en sortie du premier ou du second bain. Il s'agit d'un fil d'acier rond de 5 mm de diamètre d'abord nettoyé selon la méthode conventionnelle impliquant dégraissage, décapage et fluxage, puis trempé dans un premier bain de zinc pur classique. Ensuite, le fil est trempé dans un bain de zinc fondu contenant 4,8 % d'Al et 0,3% de Mg en poids, avant de subir un refroidissement contrôlé à sa sortie.

[0041] Plus sur la figure 1 que sur la figure 2, on observe une zone d'intermétalliques subis 3 inférieure à $5\mu\text{m}$ d'épaisseur directement à la surface 1 du fil 2, voire même non visible par endroits. Au-dessus, une microstructure 4 fine et homogène, rendue possible par la composition du bain calée autour de l'eutectique Al-Zn avec peu de Mg et un refroidissement approprié. On notera que dans la variante de réalisation en "double dip", non seulement on parvient à réduire l'épaisseur des intermétalliques, mais l'ajustement des paramètres propres au premier bain de zinc (zinc pur) et notamment du refroidissement du fil à sa sortie, permet d'augmenter la ductilité de cette couche d'intermétalliques et donc d'améliorer sa résistance à la fissuration.

[0042] Au cours de ces essais, le refroidissement du fil a consisté à l'arroser avec des jets d'eau à faible pression (env. 0.1 bar) de façon à obtenir un bel aspect de surface, outre la microstructure désirée. L'homme de métier saura d'ailleurs au besoin adapter les paramètres du refroidissement aux caractéristiques et type du produit à revêtir, comme le diamètre du fil ou l'épaisseur du revêtement.

[0043] Sur l'image grossie de la figure 3, on voit bien que la phase β (Zn) apparaît en blanc. La phase α riche en Al est, elle, généralement grise lorsqu'elle est visible. L'eutectique ternaire Zn/Al/MgZn₂ apparaît lui sous sa forme habituelle plus ou moins lamellaire et le MgZn₂ en plages grisées, lorsqu'il est visible. On notera que la phase primaire α n'est pas visible ici en raison de sa composition sous-eutectique.

[0044] Comme on peut le voir, le résultat recherché pour ce revêtement métallique est l'obtention d'une microstructure homogène, dépourvue de gros grains. De préférence, dans la structure fine désirée, les grains ont une taille moyenne (déterminée par niveaux de gris sur analyseur d'images) dont la plus grande dimension n'excède pas $10\mu\text{m}$, de préférence pas $5\mu\text{m}$, et même pas $3\mu\text{m}$. On notera que la taille des grains a été ici mesurée

à partir de l'image (fig.7) obtenue par microscopie électronique dite MEB d'une coupe "travers", laquelle est ensuite traitée par un logiciel de traitement d'image par niveaux de gris (fig. 8) La structure fine comprend typiquement des nodules et/ou lamelles.

[0045] Alternativement, un second critère possible pour apprécier la finesse de la microstructure est la surface moyenne des grains β , laquelle peut être déterminée de la manière suivante: On acquiert d'abord une image au MEB (fig. 7). Ici, comme pour les autres figures, on a utilisé un MEB FEG de marque LEO, type 1520. L'acquisition d'images étant réalisée avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés qui dissocie les éléments selon leur numéro atomique. Puis, on traite l'image MEB par un logiciel approprié, en l'occurrence ici par VISILOG de la société NOESIS, pour obtenir une image de travail (fig. 8) discernant les grains de phase β . Celle-ci est ensuite retravaillée pour éliminer les grains sécants les bords de l'image afin de ne conserver à l'image que des grains entiers (fig.9). Cette dernière pourra alors servir à la détermination de la surface moyenne des grains en faisant la somme des surfaces individuelles des grains entiers que l'on divise alors par le nombre de grains entiers. De préférence, pour la précision de la méthode, on fera ce calcul pour un nombre de grains entiers supérieur à 100. Sur une telle base, les grains β présentent ici une taille moyenne autour de $1\mu\text{m}^2$, soit plus précisément entre 0.8 et $1.2\mu\text{m}^2$.

[0046] A titre d'exemple, on a déterminé les grandeurs suivantes pour les images 7,8 et 9:

- % d'eutectique (phase de couleur très foncée sur l'image de travail 7b): 14 %
- nombre de grains β (Zn) (phase la plus claire sur l'image de travail 7b): 23
- surface moyenne des grains β : $1,8\mu\text{m}^2$
- surface maximale des grains β : $4\mu\text{m}^2$
- longueur maximale des grains β : $3,1\mu\text{m}$

[0047] La figure 3 montre à son tour une image au MEB d'une coupe transversale d'un fil revêtu selon le présent procédé. Cette figure est un détail agrandi qui fait apparaître une zone de pontage entre deux plages d'eutectiques ternaires, qui correspond à une phase de MgZn₂ (en gris)

[0048] Il apparaît donc que le revêtement métallique selon l'invention comprend dans l'ensemble de son volume, hormis la zone d'intermétalliques, un mélange fin et homogène des différentes phases qui le constituent. Il n'y a pas de gros îlots, et donc pas de chemins préférentiels de corrosion. En fait, de par la microstructure particulière obtenue (pluralité de phases en présence), il se forme au sein de la couche du revêtement une multitude de produits de corrosions stables et rapprochés, constituant une sorte de "barrière continue" qui s'oppose à la progression de la corrosion. De même, non seulement le zinc présent dans le revêtement voit ses produits de corrosion se stabiliser grâce à la présence d'Al et de

Mg selon les mécanismes décrits dans la littérature, mais en outre, la structure particulière obtenue, à savoir la proximité des phases eutectiques ternaires, des phases MgZn_2 , (et de la phase α quand elle est présente) offre une protection accrue à ce dernier contre les agressions extérieures, augmentant ainsi fortement sa tenue à la corrosion. A ce propos, on se référera à la figure 6 qui montre par l'image comment la corrosion progresse et se stabilise aux joints de grains, protégeant les grains de phase β .

[0049] En outre, il convient de souligner à nouveau ici que cette fine microstructure confère d'excellentes propriétés mécaniques : faible fissuration et bonne ductilité.

[0050] Des tests de corrosion ont été réalisés dans les conditions de production évoquées ci-avant, à savoir nettoyage de surface et double trempe. Le bain d'alliage de zinc (2^e bain) comprenait, en poids, 4,8 % d'Al et 0,35 % de Mg. On a ainsi formé sur un fil d'acier rond de 5,5 mm de diamètre un revêtement de 320 g/m², représentant une épaisseur de l'ordre de 40 μm . Le fil a été soumis au test en brouillard salin défini par la norme DIN 50 021 SS (ou EN ISO 92227 - mars 2007). La résistance obtenue est supérieure à 4000 heures, sans apparition de rouille rouge, soit une tenue au brouillard salin de plus de 100 heures par micromètre de revêtement. Comparativement, un fil revêtu de 320 g/m² de Galfan® tient moins de 1500h avant l'apparition de rouille rouge.

[0051] Pour illustrer la ductilité du revêtement, un fil revêtu a été plié en U. Les figures 4 et 5 illustrent par l'image la façon dont travaille le revêtement en extension et en compression, respectivement. Comme on le voit, la microstructure fine et homogène permet d'absorber la déformation sans fractures ou fissures de la couche de revêtement.

[0052] On notera encore que, dans les zones pliées, la tenue à la corrosion reste excellente. On n'observe pas de rouille rouge après 3000 heures en brouillard salin. Grâce à l'absence de fissures, on n'observe pas de rouille rouge même après 4000 heures sous brouillard salin.

[0053] Il va de soit que la présente invention ne saurait se limiter aux exemples décrits ci avant, mais qu'elle s'étend à de multiples variantes et équivalents dans la mesure où est respectée sa définition donnée par les revendications qui suivent.

[0054] On notera par ailleurs que si l'invention a été réalisée et mise au point pour une application spécifique aux produits métallurgiques longs, il est tout à fait probable que la définition retenue pour la composition chimique du bain de zinc au Magnésium puisse également servir utilement pour la mise au point d'un procédé de revêtement anticorrosion des produits métallurgiques plats, comme les bandes en défilement, les tôles, les larges, etc...

Revendications

1. Procédé de revêtement métallique d'un produit long en acier, notamment en défilement, dans lequel, après l'avoir soumis à un nettoyage de sa surface, on trempe le produit à revêtir au moins dans un bain d'alliage de zinc et on refroidit le produit revêtu à sa sortie du bain, **caractérisé en ce que** ledit bain d'alliage de zinc comprend, en pourcentages pondéraux, de 4 à 8 % d'aluminium et de 0,2 à 0,7 % de magnésium, le reste étant le zinc et les impuretés résiduelles et/ou inévitables ; et **en ce que** ledit refroidissement est contrôlé pour donner audit revêtement métallique une microstructure homogène dotée d'une portion de phase β supérieure à 25 % en volume.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit bain d'alliage de zinc comprend de 4,5 à 5,5 % d'Al.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit bain d'alliage de zinc comprend 0,35 % de Mg.
4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, **caractérisé en ce que** ledit refroidissement contrôlé du produit revêtu à la sortie du bain d'alliage de zinc est réalisé par arrosage, de préférence par jets d'eau.
5. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on forme sur le produit à revêtir un revêtement métallique ayant une masse spécifique de 100 à 500 g/m².
6. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** après l'avoir soumis à un nettoyage de sa surface, on soumet le produit long à revêtir à une première trempe dans un bain de zinc pur, avant de le refroidir pour le tremper ensuite dans ledit bain d'alliage de zinc.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** à la sortie du bain de zinc de première trempe, on forme une couche d'intermétalliques d'une épaisseur maximum de 20 μm .
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la taille moyenne des grains de la microstructure du revêtement n'excède pas 10 μm environ.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit produit long à revêtir est un fil d'acier.
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le fil d'acier à revêtir a un diamètre compris entre 0.5 et

15 mm environ.

11. Fil d'acier revêtu par couche métallique obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, ladite couche ayant une composition chimique correspondant substantiellement à celle dudit bain d'alliage de zinc et comprenant une microstructure homogène et fine comportant au moins 25% en volume de phase β .
12. Produit sidérurgiques long, ou pièce finie qui en est issue, revêtu d'une couche alliage de zinc obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** ledit revêtement métallique présente une composition chimique correspondant substantiellement à celle dudit bain d'alliage de zinc et **en ce qu'il** comprend une microstructure homogène et fine comportant au moins 25% en volume de phase β .

Patentansprüche

1. Verfahren zum Metallbeschichten eines Langprodukts aus Stahl, insbesondere im Vorbeilauf, bei dem das zu beschichtende Produkt, nachdem dessen Oberfläche einer Reinigung unterzogen wurde, zumindest in ein Zink-Legierungsbad getaucht wird und das beschichtete Produkt bei seinem Austritt aus dem Bad abgekühlt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zink-Legierungsbad, in Gewichtsprozenten, 4 bis 8 % Aluminium und 0,2 bis 0,7 % Magnesium enthält, wobei der Rest aus Zink und den verbleibenden und/oder unvermeidbaren Verunreinigungen besteht; und dass das Abkühlen dermaßen kontrolliert erfolgt, um der Metallbeschichtung eine homogene Mikrostruktur mit einem β -Phasenanteil von mehr als 25 Volumenprozenten zu verleihen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zink-Legierungsbad 4,5 bis 5,5 % Al enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zink-Legierungsbad 0,35 % Mg enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kontrollierte Abkühlen des beschichteten Produkts beim Austritt aus dem Zink-Legierungsbad durch Bespritzen, vorzugsweise mittels Wasserstrahlen erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf dem zu beschichtenden Produkt eine Metallbeschichtung mit einer Dichte von 100 bis 500 g/m² gebildet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zu beschichtende Langprodukt, nachdem dessen Oberfläche einer Reinigung unterzogen wurde, zuerst in ein erstes Bad aus reinem Zink getaucht wird und danach, nach dem Abkühlen, in das Zink-Legierungsbad getaucht wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Austritt aus dem ersten Zinkbad eine Schicht aus intermetallischen Verbindungen mit einer maximalen Dicke von 20 μ m gebildet wird.
8. Verfahren nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Korngröße der Mikrostruktur der Beschichtung etwa 10 μ m nicht überschreitet.
9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das zu beschichtende Langprodukt ein Stahldraht ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der zu beschichtende Stahldraht einen Durchmesser von etwa 0,5 bis 15 mm hat.
11. Stahldraht, beschichtet mit einer durch das Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10 erhaltenen Metallschicht, wobei die Schicht eine chemische Zusammensetzung hat, die im Wesentlichen der des Zink-Legierungsbads entspricht, und eine feine, homogene Mikrostruktur aufweist, die mindestens 25 Volumenprozent β -Phase enthält.
12. Stahl-Langprodukt bzw. daraus hergestelltes Fertigteil, beschichtet mit einer durch das Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10 erhaltenen Zink-Legierungsschicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metallbeschichtung eine chemische Zusammensetzung hat, die im Wesentlichen der des Zink-Legierungsbads entspricht, und dass sie eine feine, homogene Mikrostruktur aufweist, die mindestens 25 Volumenprozent β -Phase enthält.

Claims

1. A method of coating a long steel product, in particular a continuously moving product, with metal, in which, once the surface thereof has undergone cleaning, the product to be coated is dipped at least in one bath of zinc alloy and the coated product is cooled on leaving the bath, **characterised in that** said bath of zinc alloy comprises, in percentages by weight, from 4 to 8 % aluminium and from 0.2 to 0.7 % magnesium, the remainder being zinc and residual and/or unavoidable impurities; and **in that** said cooling is controlled to impart to said metal coating a

homogeneous microstructure with a β phase portion greater than 25 % by volume.

comprising at least 25 % by volume of β phase.

2. The method according to claim 1, **characterised in that** said bath of zinc alloy comprises 4.5 to 5.5 % Al. 5
3. The method according to claim 1 or claim 2, **characterised in that** said bath of zinc alloy comprises 0.35 % Mg. 10
4. The method according to claim 1, 2 or 3, **characterised in that** said controlled cooling of the coated product on leaving the bath of zinc alloy is performed by spraying, preferably by water jets. 15
5. The method according to claim 1, **characterised in that** a metal coating with a specific mass of 100 to 500 g/m² is formed on the product to be coated.
6. The method according to claim 1, **characterised in that** once the surface thereof has undergone cleaning, the long product to be coated is subjected to a first dipping in a bath of pure zinc, before it is cooled ready for subsequent dipping in said bath of zinc alloy. 20 25
7. The method according to claim 6, **characterised in that** on leaving the first dip zinc bath, a layer of intermetallic products with a maximum thickness of 20 μ m is formed. 30
8. The method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the average size of the grains of the microstructure of the coating does not exceed approximately 10 μ m. 35
9. The method according to any one of claims 1 to 8, in which said long product to be coated is a steel wire.
10. The method according to claim 9, in which the steel wire to be coated has a diameter of between approximately 0.5 and 15 mm. 40
11. A steel wire coated with a metal layer obtained by the method according to any one of claims 1 to 10, said layer having a chemical composition corresponding substantially to that of said bath of zinc alloy and comprising a fine, homogeneous microstructure comprising at least 25 % by volume of β phase. 45 50
12. A long ferrous metal product, or a finished part derived therefrom, coated with a layer of zinc alloy obtained by the method according to any one of claims 1 to 10, **characterised in that** said metal coating has a chemical composition which corresponds substantially to that of said bath of zinc alloy and **in that** it comprises a fine, homogeneous microstructure 55

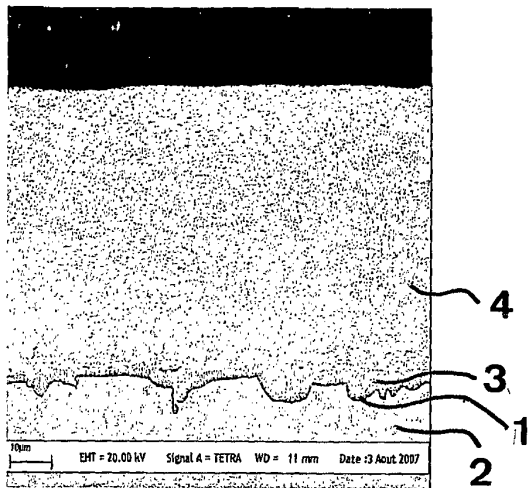


Figure 1

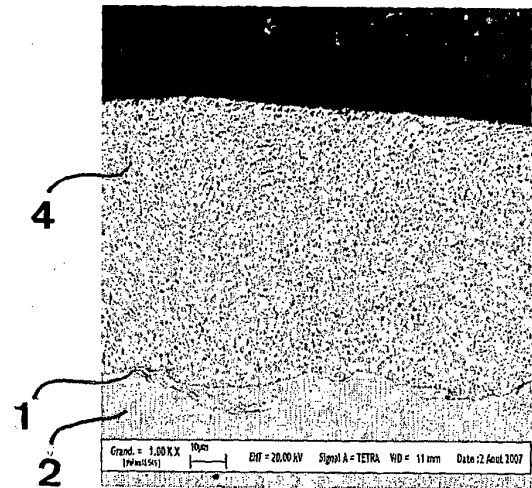


Figure 2

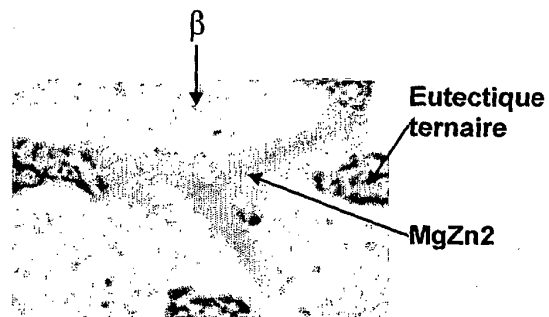


Figure 3

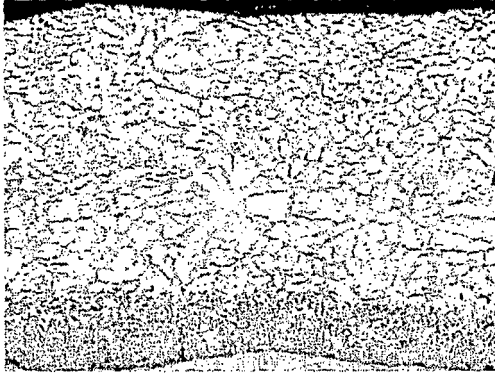


Figure 4

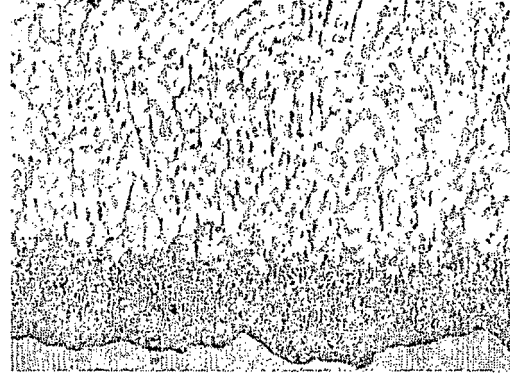


Figure 5

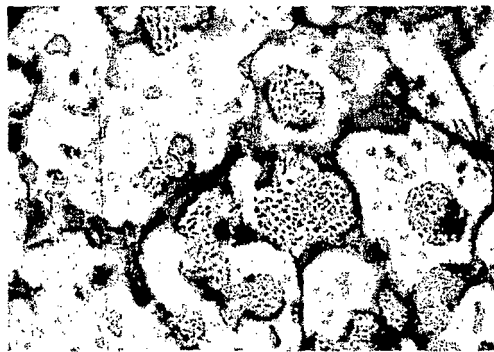


Figure 6



Figure 7

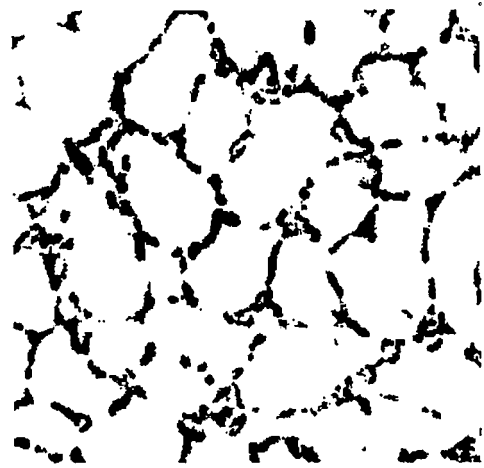


Figure 8

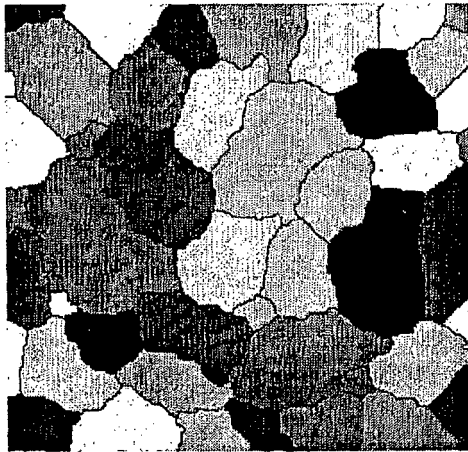


Figure 9

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 4812371 A [0009]
- WO 8400039 A [0009]
- EP 1158069 A [0009]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **SUGIMARU et al.** Zinc alloy Coated Steel Wire with High Corrosion Resistance. *Nippon Steel Technical Report No.96 July 2007*, Juillet 2007 [0007]